

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ СТЕКЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Л. Д. Богомолова, Т. К. Павлушкина, И. В. Морозова

НИИ ядерной физики МГУ, ОАО "Институт стекла"

Расширение областей применения стекла при создании технических устройств, приборов современного поколения связано с получением высококачественных однородных стекломатериалов. При этом большое значение имеет усовершенствование всех стадий производства стекла, в том числе интенсификация процесса стекловарения.

Один из перспективных методов получения однородных стекол — золь-гель метод.

Анализируя литературные данные, можно выделить два направления в золь-гель технологии синтеза стекол.

Получение на основе гелей аморфных шихт с последующим их плавлением по традиционной технологии. Это направление развивается, главным образом, для синтеза особо чистых многокомпонентных стекол, прежде всего оптических, в том числе для волоконной оптики. Суть технологии сводится к приготовлению растворов на основе особо чистых растворимых сырьевых материалов (солей, гидроксидов металлов, металлоорганических соединений, золя SiO_2), переходу от раствора к золю и далее к гелю и его высушиванию с образованием аморфной порошковой шихты, в кото-

рой достигается идеальное (на молекулярном уровне) смешивание компонентов [1].

Помимо высокой чистоты и однородности стекла, применение таких шихт обеспечивает снижение (на $150 - 200\text{ }^\circ\text{C}$) температуры стеклообразования в связи с высокой дисперсностью частиц шихты, ее аморфностью и формированием в ней химических связей, характерных для стекла. В то же время большая газонасыщенность шихты осложняет процесс осветления и в случае высоковязких расплавов не всегда позволяет снизить температуру варки в целом.

Получение стекол путем поликонденсации (полимеризации) гелей и последующего их уплотнения при термообработке (без плавления), т. е. способ, в котором реализуется постепенный переход золь → гель → стекло.

Цель нашей работы — исследование золь-гель метода синтеза бесщелочного алюмокальций-силикатного стекла с поэтапным изучением структуры получаемых материалов в зависимости от температурно-временных характеристик и вида исходного сырья.

По традиционной технологии указанное стекло варят в ваннах печей при температуре $1560\text{ }^\circ\text{C}$, темпера-

тура осветления составляет 1520 °С и выработки — 1450 °С. При этом в отожженных образцах наблюдаются пузыри и большое количество “мошки”.

Можно выделить следующие этапы, составляющие золь-гель технологию [2 – 4]:

приготовление растворов путем смешивания алкоксидов или солей элементов, входящих в состав стекла, с водой и спиртом при определенных значениях pH и температуры;

первичное структурирование раствора, которое в работе [5] определено как комплексобразование; на этом этапе идет процесс формирования золя [4, 6];

гелеобразование — формирование трехмерной сетки в результате протекания реакций гидролиза и поликонденсации; из раствора образуется гель, при этом формируется его структура, обуславливающая протекание дальнейших процессов; процессы комплексобразования, гидролиза и поликонденсации идут одновременно с взаимным перекрыванием, причем их длительность зависит от ряда факторов и может меняться в широких пределах [5, 7];

старение геля — продолжают протекать реакции поликонденсации в гелеобразном состоянии, что сопровождается изменением структуры геля, уменьшением его пористости и увеличением прочности;

сушка геля — удаление из пор геля остаточной жидкой фазы, состоящей из смеси воды, спирта и эфиров; по мере обезвоживания гель меняет структуру: постепенно из мягкой студнеобразной массы он превращается в твердое вещество; сухие гели называют ксерогелями;

высокотемпературная обработка ксерогеля с целью получения материала в виде стекла.

Перечисленные параметры, влияющие на кинетику образования гелей и ксерогелей, корректируются в каждом конкретном случае при синтезе многокомпонентных составов и дают возможность получать материалы с заданными эксплуатационными характеристиками.

Для введения в состав раствора SiO₂ использовали тетраэтилортосиликат Si(OC₂H₅)₄ (ТЭОС). Элементы, входящие в состав матрицы, вводили через соли, растворимые в воде и этаноле (нитраты, хлориды, ацетаты). В некоторых случаях осуществляли растворение оксидов или карбонатов элементов в концентрированной азотной или соляной кислоте и использовали в дальнейшем растворы получаемых нитратов или хлоридов. В качестве растворителей применяли бидистиллированную воду и этиловый спирт (абсолютированный или 96%-ный водный).

Одно из основных требований, предъявляемых ко всем исходным материалам, — высокая степень чистоты, особенно по молярному содержанию тяжелых металлов, которое не должно превышать 10⁻³ %. Для приготовления основных серий состава использовали реактивы марки качества не ниже ЧДА и ХЧ.

Гелирование растворов проводили в изотермических условиях при температуре 60 – 80 °С в сушиль-

ном шкафу СНОЛ-3,5 или в жидкостном термостате с мешалкой системы конструкции МОСЗ ГИСа с автоматическим поддержанием температуры с точностью до ± 0,05 °С.

Полученные гели сушили в шкафу СНОЛ-3,5. Образовавшиеся материалы прокачивали в муфельной электропечи при температуре 300 – 850 °С с различной продолжительностью выдержки до получения ксерогелей. Далее плавление проводили в электрической печи с силитовыми нагревателями до образования стекломассы. Предпочтение отдавали кварцевым тиглям во избежание перехода в стекломассу примесных катионов, в частности ионов титана, из корундовых тиглей.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является методом, позволяющим исследовать точечные парамагнитные центры, обладающие собственным магнитным моментом. Такими центрами в стеклах могут быть дефекты типа разорванной связи, кислородные вакансии и свободные радикалы, а также ионы металлов переходных групп периодической системы. Введенные специально или созданные ионизирующим излучением они используются как индикаторы структуры стекла, поскольку дают важную информацию о физических и химических свойствах материала.

Одним из наиболее удобных для исследования структуры стекла ионов-индикаторов является Cu²⁺, который дает спектры в широком интервале температур, обладает анизотропной сверхтонкой структурой (СТС), высоко чувствительной к ближайшему окружению этого иона, в связи с чем в растворы вводили 0,5 % (по массе) CuO.

ЭПР измеряли на модифицированном радиоспектрометре РЭ-1306 при температуре 77 К и комнатной температуре. Для определения параметров спектров ЭПР их сравнивали с рассчитанными на компьютере спектрами по программе, разработанной в НИИ ядерной физики МГУ.

Моделирование спектров Cu²⁺ проводили с помощью компьютера. Спектральные параметры Cu²⁺ были определены путем сопоставления экспериментальных спектров и спектров, рассчитанных на компьютере. Спектры ЭПР были рассчитаны в предположении, что они описываются спин-гамильтонианом аксиальной симметрии с электронным спином $S = 1/2$ и ядерным спином $I = 3/2$:

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y),$$

где β — магнетон Бора;

S_i — компоненты спина электрона;

I_i — компоненты спина ядра;

g_{\parallel} — g -фактор, когда магнитное поле направлено параллельно длинной оси медного комплекса;

g_{\perp} — g -фактор, когда магнитное поле направлено вдоль перпендикулярных осей комплекса, лежащих в экваториальной плоскости;

A_{\parallel} и A_{\perp} — значения констант СТС для параллельной и перпендикулярной ориентации внешнего магнитного поля.

Модельный спектр был вычислен в форме первой производной сигнала поглощения ЭПР:

$$S'(H) = \sum_{m_i=3/2}^{m_i=3/2} \int_0^{\pi/2} W(\theta) F'_{m_i}(\theta, H) \sin \theta d\theta,$$

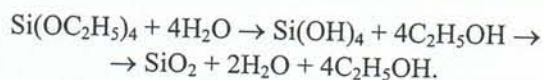
где $W(\theta)$ — зависящая от ориентации вероятность перехода;

F'_{m_i} — первые производные индивидуальных линий поглощения; расчет был проведен при изменении угла θ с шагом 1° .

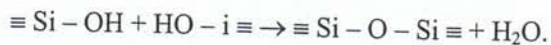
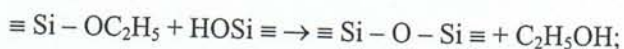
Нами выбран процесс кислотного гидролиза ТЭОС, так как основной гидролиз может быть осуществлен лишь с помощью аммиака либо других основных азотистых соединений типа триэтаноламина $N(C_2H_4OH)_3$. При этом ввиду наличия в составе стекла катионов Zn^{2+} обнаруживается высокая склонность к образованию комплексов с последующей их миграцией в пористой структуре геля и возможностью выхода комплекса в жидкую фазу при явлении синерезиса, что неизбежно должно приводить к нарушению гомогенности продукта. По этой же причине нет возможности применения "аммиачной промывки" ксерогеля на начальных стадиях сушки и термообработки, что должно способствовать удалению органических остатков из структуры ксерогеля.

В качестве источника катионов вводили соответствующие хлориды. Положительным моментом их использования является высокая растворимость в воде, что обеспечивает большую скорость гелирования и получение более концентрированного продукта. При этом облегчается процесс сушки и снижается энергоемкость процесса, существенная часть которой — теплостойкость гидрогелей и теплота испарения воды и органических компонентов.

Гидролиз ТЭОС проходит по следующей схеме:



Одновременно с гидролизом начинается поликонденсация. Сразу после появления силанольных групп ($\equiv SiOH$) происходит их взаимодействие с этокси группами с образованием силоксановых связей $\equiv Si-O-Si \equiv$, т. е. полимеризация (представленные реакции упрощены):



Продукты реакции — этанол и вода — вновь участвуют в процессе гидролиза, причем в кислой среде образуются линейные полимеры, в основной — разветвленные кластеры. Указанные реакции ведут к появлению круглых кремнеземистых частиц в золе, а затем в результате их коагуляции — к гелеобразованию.

Взаимодействие процессов гидролиза и поликонденсации является характерной особенностью силикатных систем, не позволяющей точно зафиксировать переход золь \rightarrow гель. В водно-спиртовых растворах ТЭОС этот переход устанавливают экспериментально по прекращению течения раствора.

Продолжительность гелеобразования повышается линейно с увеличением соотношения этанол : ТЭОС, т. е. по мере разбавления раствора, но существует оптимальное соотношение вода : ТЭОС, обеспечивающее минимальную длительность гелирования раствора, причем это соотношение растет с увеличением содержания этанола.

Раствор интенсивно перемешивали магнитной мешалкой при температуре $60^\circ C$ во фторопластовом стакане с крышкой и обратным холодильником. Гелирование происходило в течение 1 сут. Полученный гель сушили 3 ч при температуре $70^\circ C$ в тонком слое, затем в муфеле при температуре $100^\circ C$ в течение 2 ч, нагревали 1 ч примерно до температуры $400^\circ C$, далее в тигле с крышкой — примерно до $800^\circ C$. При этом наблюдался кристаллический налет на крышке, качественный анализ которого показал наличие $ZnCl_2$. Это свидетельствует о нецелесообразности использования метода вследствие селективной летучести Zn^{2+} в присутствии ионов Cl^- на высокотемпературных стадиях термообработки, что приводит к изменению состава.

Вторым был опробован нитратный вариант с использованием азотнокислых солей. Азотнокислый кальций $Ca(NO_3)_2$ готовили растворением углекислого кальция $CaCO_3$ в азотной кислоте HNO_3 , поскольку $Ca(NO_3)_2$ очень гигроскопичен и его сложно обезвоживать. В качестве источника SiO_2 использовали ТЭОС.

Известно [8], что барийсодержащие нитратные растворы склонны к выпадению осадка. Причем если к гидролизованному эфиру ортокремниевой кислоты прилить раствор нитрата бария, то осадок образуется сразу. Во избежание выпадения осадка из раствора следует с особой тщательностью проводить растворение и смешивание компонентов и приливать нитрат бария к смеси гидролизата (водно-спиртового раствора ТЭОС) с растворами нитратов алюминия, кальция и цинка. Растворы разных компонентов необходимо сливать малыми порциями при интенсивном перемешивании.

Гелирование продолжалось примерно 2 сут, что связано, по-видимому, с большим содержанием воды из-за низкой растворимости $Ba(NO_3)_2$.

Был также реализован третий вариант с применением уксуснокислых солей металлов, входящих в состав стекла. В принципе, для введения SiO_2 можно использовать ацетат кремния, но ввиду его высокой цены и малой доступности мы использовали ТЭОС.

Гелирование наблюдается уже через 4 ч, очевидно, вследствие агрегации на коллоидных частицах гидрозоля $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$, неизбежно образующегося в результате гидролиза $Al(CH_3COO)_3$. Ацетат алюминия очень неустойчив во времени и создает трудности при

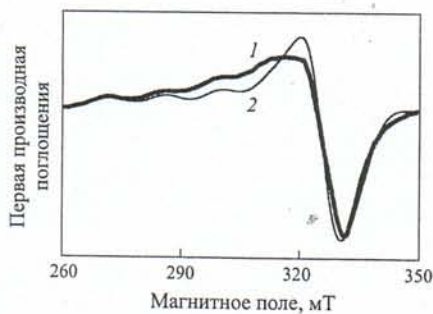


Рис. 1. Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектры ЭПР Cu^{2+} геля перед осушиванием

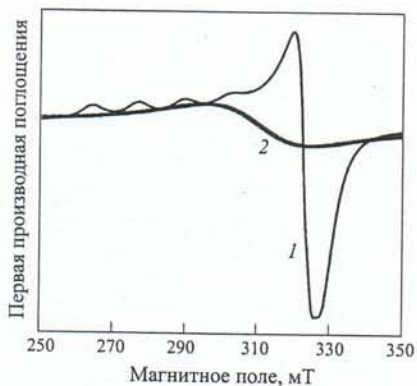


Рис. 2. Спектр ЭПР Cu^{2+} в осушенном геле, обработанном при температуре 700 °C
1 — спектр с СТС; 2 — изотропный спектр, принадлежащий медным кластерам

работе с ним. Процесс сушки геля надо вести очень осторожно, подбирая температурно-временные параметры из-за высокой склонности материала к коксованию.

В качестве четвертого варианта мы выбрали для гелирования смешанный раствор, т. е. содержащий нитраты и ацетаты входящих в состав стекла солей.

В раствор, содержащий нитрат алюминия и ацетат цинка (состав 1), медленно, при постоянном перемешивании доливали ТЭОС, при этом наблюдалось расслоение жидкостей. Образование гомогенного раствора достигалось при добавлении этилового спирта при перемешивании в течение 30 мин благодаря проходящему процессу гидролиза. Далее медленно вливали смешанный раствор ацетатов и перемешивали смесь в течение 60 мин. При этом образуется гомогенный вязкий золь. Гелирование происходит после выдержки в термостате при температуре 60–70 °C в течение 4 ч.

Данный вариант можно несколько скорректировать, заменив ацетат цинка нитратом цинка, при этом уменьшается количество вводимой воды с 285 до 257 г, т. е. 28 г на 100 г шихты (состав 2).

Сравнение второго варианта с использованием азотнокислых солей с четвертым, в котором были применены смешанные растворы 1 и 2, показывает, что необходимое количество вводимого этилового спирта в последнем случае намного меньше и разница составляет 214 мл на 100 г сухой шихты. Уменьшение коли-

чества воды — 33 мл на 100 г шихты для состава 1 или 5 мл на 100 г шихты для состава 2.

Сокращение количества органической составляющей и воды благоприятно сказывается на процессах сушки гелей, термообработки ксерогелей и осветления стекломассы.

Исследована зависимость спектров ЭПР от реагентов, посредством которых вводилось требуемое количество компонентов стекла. Гель представлял собой монолит диаметром 2 и толщиной 4 мм. Он был прозрачным зеленоватого цвета. После осушивания образец был разделен на несколько частей, каждая из которых подвергалась термообработке в интервале температур 300–1500 °C с шагом 100 °C в течение 1 ч. Была изучена зависимость ЭПР от степени измельчения образца после осушивания перед термообработкой.

Исследования растворов проводили при температуре 77 К (температура жидкого азота). При этом спектр ЭПР представляет собой суперпозицию двух спектров с СТС с различающимися параметрами, что указывает на присутствие двух типов окружения иона Cu^{2+} в растворе. Компьютерное моделирование этих спектров показывает, что один из них характеризуется параметрами $A_{\parallel} = 148 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $g_{\parallel} = 2,065$. Другой спектр имеет параметры $A_{\parallel} = 140 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $g_{\parallel} = 2,306$, $g_{\perp} = 2,056$. Поскольку значения этих параметров подобны тем, которые наблюдаются в замороженных растворах, можно сделать вывод о том, что Cu^{2+} находится в золе в вытянутых октаэдрах двух типов, различающихся, по-видимому, составом сольватной оболочки. Это неудивительно, если учесть сложный состав жидкой компоненты раствора. Второй спектр принадлежит Cu^{2+} в окружении воды, так как параметры соответствуют литературным данным для замороженных водных растворов меди, т. е. комплекс меди представляет собой вытянутый октаэдр, окруженный шестью молекулами воды (гидратированный комплекс).

В свежем геле при комнатной температуре наблюдается один тип спектров с параметрами $A_{\parallel} = 140 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $g_{\parallel} = 2,308$. В перпендикулярной ориентации СТС не разрешена, при этом $g_{\perp} = 2,055$ (рис. 1). Подобные спектры практически с теми же параметрами фиксируются в осушенном геле и образцах, обработанных при температурах 300–500 °C. Подобие спектров позволяет предположить, что в этом интервале температур не происходит полного испарения воды из пор образцов и ион Cu^{2+} так же, как и в золе, окружен водой.

Спектр резко изменяет форму при температурах 600 и 700 °C (рис. 2). Компьютерное моделирование показывает, что каждый из этих спектров состоит из двух спектров, один из которых — спектр с СТС с теми же параметрами, что и приведенные выше, тогда как другой — бесструктурная изотропная линия с g порядка 2,1. Спектр с СТС по-прежнему принадлежит ионам Cu^{2+} в окружении воды, неполностью испарившейся из пор даже при такой высокой температуре об-

работки. Бесструктурная изотропная линия соответствует ионам Cu^{2+} , связанным спин-спиновыми взаимодействиями, т. е. при этих температурах медь имеет тенденцию к формированию кластеров в некоторых областях образцов, что связано, по-видимому, с поликонденсацией геля.

При температуре 800°C наряду со спектром от гидратированной меди отмечается малоинтенсивный спектр с СТС и параметрами $A_{\parallel} = 153 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $g_{\parallel} = 2,37$, $g_{\perp} = 2,045$, которые близки к наблюдаемым для силикатных стекол [9].

С увеличением температуры термообработки возрастает интенсивность сигнала, связанного с формированием стекла, и уже при температуре 1300°C этот сигнал превышает сигнал от гидратированной меди. Однако вода присутствует даже при температуре 1500°C .

На рис. 3 показано отношение сигналов ЭПР от гидратированной меди к сигналу от стеклообразной фазы. Как видно, при температуре 1500°C это отношение составляет 30 % для случая, когда компоненты стекла введены через нитраты.

При использовании нитратных реагентов наблюдаются широкие линии СТС, которые являются сложением примерно в равном отношении сигналов от гидратированной меди и стеклофазы, тогда как для смешанных реагентов линии СТС более узкие и в них доминирует сигнал от стеклофазы. При этом вклад от гидратированной меди в случае смешанных реагентов ниже, чем для нитратных реагентов, а при температуре $1400 - 1500^\circ\text{C}$ он составляет 1 - 3 %.

Нами были проведены эксперименты с нитратными реагентами, истолченными в ступе после осушивания геля. После обработки при температуре ниже 800°C спектры ЭПР в целом подобны тем, которые наблюдаются в образцах, полученных из гранулированных нитратов, т. е. в них имеются спектры от гидратированной меди. При температуре 800°C фиксируется спектр, качественно отличающийся от спектра образцов, полученных из гранулированных реагентов.

Подобная форма с некоторыми изменениями сохраняется до температуры 1100°C . Она обусловлена образованием кластеров меди, что связано нами с поликонденсацией геля. В образцах, полученных из измельченных нитратных реагентов, этот процесс происходит при более высоких температурах и сопровождается более неоднородным распределением меди. При температурах $1300 - 1500^\circ\text{C}$ наблюдается СТС, но основной вклад в нее вносят ионы гидратированной меди. Это в несколько раз превышает сигнал от стеклофазы.

На основе анализа параметров спектров ЭПР установлено:

в растворе сосуществуют два типа центров Cu^{2+} , один из которых сольватируется компонентами, введенными в раствор для получения стекла, а другой — только одной из этих компонент, а именно водой (гидратированная медь);

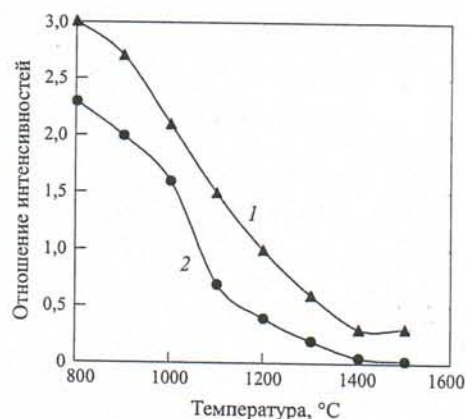


Рис. 3. Зависимость отношения сигналов поглощения от гидратированной меди к сигналу от стеклофазы 1 — для реагентов, введенных через нитраты; 2 — для реагентов, введенных через нитраты и ацетаты

вода присутствует в порах стекла вплоть до самых высоких температур термообработки;

содержание воды существенно больше в том случае, когда стеклообразующие реагенты вводят через нитраты, и резко уменьшается при использовании смешанных нитратно-ацетатных реагентов;

измельчение осушенного геля приводит к увеличению содержания гидратной меди;

примерно с температуры 800°C в образцах начинает развиваться стеклофаза заданного состава;

в образцах, полученных из смешанных реактивов и обработанных при температуре 1500°C , количество стекла заданного состава составляет примерно 100 % при содержании воды не более 1 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поликомпонентные шихты и стекла на их основе: Обзор информ. Сер. Реактивы и особо чистые вещества / НИИТЭХИМ. — М., 1982. — 35 с.
2. Disich H. Glassy and Crystalline System from Gels: Chemical Basic and Technical Application // J. Non-Cryst. Solids. — 1983. — V. 57. — № 3. — P. 371 - 378.
3. Hench L. L., West S. K. Sol-Gel Process in Glass Science and Technology // Chem. Rev. — 1990. — V. 90. — № 1. — P. 33 - 72.
4. Mukherjee S. P. Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology // J. Non-Cryst. Solids. — 1980. — V. 42. — P. 477 - 478.
5. Dosloch H., Hinz P. History and Principles of the Sol-Gel Process and Some New Multicomponent Oxide Coatings // J. Non-Cryst. Solids. — 1982. — V. 48. — P. 11 - 16.
6. Artari I., Sinha S., Jones J. Influence of Pressure on the Polymerizations Kinetics in the Sol-Gel Process // Mat. Lett. — 1984. — V. 2. — № 56. — P. 448 - 450.
7. Taczra M., Choleva K., Mosgava W. Application of the Sol-Gel Method to Obtain Glass-Crystalline Bioactive Materials // Proc. 17th Int. Congr. Glass. — Beijing, 1995. — V. 4. — P. 288 - 293.
8. Николаева Л. В., Борисенко А. И. Гибкие стеклоэмалевые покрытия для хромелевой и алумелевой проволоки // Жаростойкие покрытия. — Л.-М., 1965. — С. 147 - 155.
9. Богомолова Л. Д. Применение электронного парамагнитного резонанса ионов первого переходного ряда для исследования структурных и электрических свойств оксидных стекол // Физика и химия стекла. — 1976. — № 2. — С. 4 - 12.